

云南永善产蜘蛛抱蛋的甾体成分

杨庆雄，杨崇仁\*

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室，云南 昆明 650204)

摘要：从云南省永善县产的百合科植物蜘蛛抱蛋 (*Aspidistra elatior*) 根状茎中分离得到 8 个甾体化合物。其中 6 个为已知的甾体化合物，分别鉴定为(25S)-3 $\beta$ -hydroxy-spirost-5-ene-3-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl[(1 $\rightarrow$ 2) $\beta$ -D-xylopyranosyl(1 $\rightarrow$ 3)]- $\beta$ -D-glucopyranosyl(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-galactopyranoside(1)，(25S)-26-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl-furost-5-ene-3 $\beta$ ,22 $\zeta$ ,26-triol-3-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl[(1 $\rightarrow$ 2) $\beta$ -D-xylopyranosyl(1 $\rightarrow$ 3)]- $\beta$ -D-glucopyranosyl(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-galactopyranoside(2)，tupiloside H(3)，neopentrogenin 5-O- $\beta$ -D-glucopyranoside(5)，tupstroside G(6)和 neopentrogenin(7)。化合物 4 为新的甾体皂甙，命名为蜘蛛抱蛋甙 A (aspidoside A)，8 为一新的甾体皂甙元硫酸盐，命名为蜘蛛抱蛋甙元 A (aspidistrogenin A)。二者的化学结构分别测定为 1 $\beta$ ,2 $\beta$ ,3 $\beta$ ,4 $\beta$ ,5 $\beta$ -pentahydroxy-spirost-25(27)-ene-5-O-( $\beta$ -D-glucopyranoside 和 (25S)-spirost-1 $\beta$ ,2 $\beta$ ,3 $\beta$ ,4 $\beta$ ,5 $\beta$ -pentol-2-sulfate。化合物 1, 2, 3 和 6 为首次从蜘蛛抱蛋属植物中分离得到。

关键词：蜘蛛抱蛋；百合科；蜘蛛抱蛋甙 A；蜘蛛抱蛋甙元 A；甾体皂甙；甾体皂甙元

中图分类号：Q 946 文献标识码：A 文章编号：0253-2700(2000)01-0109-07

Steroidal Constituents of *Aspidistra elatior*  
from Yongshan, Yunnan

YANG Qing-Xiong, YANG Chong-Ren\*

(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, The Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)

Abstract: Eight steroidal compounds were isolated from the rhizomes of *Aspidistra elatior* collected from Yongshan County of Yunnan Province, China. Among them, six known compounds were identified as (25S)-3 $\beta$ -hydroxy-spirost-5-ene-3-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl[(1 $\rightarrow$ 2) $\beta$ -D-xylopyranosyl(1 $\rightarrow$ 3)]- $\beta$ -D-glucopyranosyl(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-galactopyranoside(1), (25S)-26-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl-furost-5-ene-3 $\beta$ ,22 $\zeta$ ,26-trihydroxy-5-ene-3-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl[(1 $\rightarrow$ 2) $\beta$ -D-xylopyranosyl(1 $\rightarrow$ 3)]- $\beta$ -D-glucopyranosyl(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-galactopyranoside(2), tupiloside H(3), neopentrogenin-5-O- $\beta$ -D-glucopyranoside(5), tupstroside G(6) and neopentrogenin(7), respectively. The new steroidal saponin named as aspidoside A was determined as 1 $\beta$ ,2 $\beta$ ,3 $\beta$ ,4 $\beta$ ,5 $\beta$ -pentahydroxy-spirost-25(27)-ene-5-O- $\beta$ -D-glucopyranoside(4). The new sulfate sapogenin named as aspidistrogenin A was identified as (25S)-spirost-1 $\beta$ ,2 $\beta$ ,3 $\beta$ ,4 $\beta$ ,5 $\beta$ -pentol-2-sulfate(8). Saponins 1, 2, 3 and 6 were isolated

\* 通讯联系人 to whom correspondence should be addressed.  
收稿日期：1999-06-25，1999-08-05 接受发表

for the first time from the genus *Aspidistra*.

**Key words:** *Aspidistra elatior*; Liliaceae; Aspidoside A; Aspidistrogenin A; Steroidal saponin; Steroidal sapogenin

蜘蛛抱蛋 (*Aspidistra elatior* Blume) 为百合科蜘蛛抱蛋属植物中分布较广并广泛栽培的一个种。云南各地农村常栽培于房前屋后, 作为端午节包粽子用的“粽巴叶”, 民间常用其根状茎入药, 有止血、镇痛和消炎等作用 (中国科学院昆明植物研究所, 1997)。该属植物富含甾体化合物 (Mori 等, 1973; 陈梦菁等, 1990; 陈梦菁, 1994, 1995)。本种的化学成分亦已多有研究 (Mori 等 1973; Hiraji 等, 1982; Konishi 等, 1984; 陈昌祥等, 1994)。本文报道我们对云南省永善县栽培的蜘蛛抱蛋根状茎中甾体化合物的研究结果。

蜘蛛抱蛋新鲜根状茎的甲醇提取物用正丁醇萃取, 正丁醇部位以正相和反相硅胶柱层析反复分离纯化得到 8 个甾体化合物。经高分辨质谱、核磁共振谱等仪器分析和加酸水解反应, 鉴定了它们的化学结构。其中, 化合物 1 为约莫皂甙元 (yamogenin) 的配糖体, 糖基部分与蜘蛛抱蛋甙 (aspidistrin) 一致, 化学结构鉴定为 (25S) - 3 $\beta$  - hydroxy - spirost - 5 - ene 3 - O -  $\beta$  - D - glucopyranosyl (1 $\rightarrow$ 2) [  $\beta$  - D - xylopyranosyl (1 $\rightarrow$ 3) ] -  $\beta$  - D - glucopyranosyl (1 $\rightarrow$ 4) -  $\beta$  - D - galactopyranoside。Ono 等曾从黄精属植物 *Polygonatum officinale* 中分离得到其与 25 (R) 差向异构体的混合物 (Ono 等, 1988)。化合物 2 为 1 的呋甾烷型原皂甙 (protosapogenin), 即已知的 26 - O -  $\beta$  - D - glucopyranosyl - furost - 3 $\beta$ , 22 $\zeta$ , 26 - trihydroxy - 5 - ene 3 - O -  $\beta$  - D - glucopyranosyl (1 $\rightarrow$ 2) [  $\beta$  - D - xylopyranosyl (1 $\rightarrow$ 3) ] -  $\beta$  - D - glucopyranosyl (1 $\rightarrow$ 4) -  $\beta$  - D - galactopyranoside, 亦曾从黄精属植物 *Polygonatum officinale* 中分离得到 (Ono 等, 1988)。化合物 5 鉴定为已知的 neopentrogenin - 5 - O -  $\beta$  - D - glucopyranoside, 即 (25S) - 1 $\beta$ , 2 $\beta$ , 3 $\beta$ , 4 $\beta$ , 5 $\beta$  - pentahydroxy - spirostan 5 - O -  $\beta$  - D - glucopyranoside, 该皂甙曾从万年青 (*Rhodia japonica*) 和日本产蜘蛛抱蛋的鲜叶中分离得到 (Konishi 等, 1984)。化合物 7 为 neopentrogenin (Konishi 等, 1984)。化合物 6 和 3 与我们最近从云南心不干 (*Tupistra yunnanensis*) 中分离得到的新呋甾烷型单糖链多羟基甾体皂甙心不甘甙 G 和 H (tupistroside G, H) 一致<sup>①</sup>。

其余 2 个为新化合物, 化学结构推定如下。

化合物 4 为白色结晶, 负离子 FAB 高分辨质谱得分子式为 C<sub>33</sub>H<sub>52</sub>O<sub>12</sub>。加酸完全水解得甙元 4a, 其<sup>13</sup>C - NMR 谱与已知  $\Delta^{25(27)}$  - pentrogenin 对照, 化学位移几乎完全吻合 (杨仁洲等, 1987)。由水解液中经 TLC 分析检出 D - 葡萄糖。表明该化合物为多羟基螺甾烷型甾体皂甙。NMR 谱表明, 糖基部分为单一的  $\beta$  - D - 葡萄糖吡喃糖基。糖基的连接位置由 HMBC 谱证明。在 HMBC 谱中, 4 的 C - 5 ( $\delta$  87.53) 与葡萄糖吡喃糖基的端基质子 ( $\delta$  5.26, d, J = 7.7 Hz) 有相关信号, 表明该葡萄糖吡喃糖基与甙元的 C - 5 位相连接。因此, 化合物 4 应为  $\Delta^{25(27)}$  - pentrogenin - 5 - O -  $\beta$  - D - glucopyranoside, 即 1 $\beta$ , 2 $\beta$ , 3 $\beta$ , 4 $\beta$ ,

① Yang Q X, Yang C R, 1999. Polyhydroxylate steroidal saponins and sapogenin from *Tupistra yunnanensis*. *Phytochemistry*, (submitted).

5 $\beta$ -pentahydroxy-spirost-25(27)-ene 5-O- $\beta$ -D-glucopyranoside, 为一新的甾体皂甙, 命名为蜘蛛抱蛋甙 A (aspidoside A)。

化合物 8 为无色结晶, 其红外光谱中于 1253, 1225  $\text{cm}^{-1}$  处出现有硫酸盐的特征吸收 (Konishi 等, 1984), 表明分子中含有硫原子, 高分辨质谱给出分子式为  $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_{10}\text{S}$ 。与 7 相比较, 8 的  $^{13}\text{C}$  NMR 谱除 A 环 C-2 位向低场位移  $\delta$  5.45, C-1 和 C-3 位分别向高场位移  $\delta$  2.26 和 1.92 外, 其余位置的化学位移均较吻合, 提示 8 可能为 7 的硫酸盐, 且可能是 A 环的 C-2 位羟基位置上成盐。这一推定由 HMBC 谱观测到 C-2 ( $\delta$  73.73) 与 H-1 ( $\delta$  4.83, brs) 和 H-3 ( $\delta$  5.33, brs) 之间的远程相关信号而得以证实。因此, 化合物 8 的结构应为 (25S)-spirost-1 $\beta$ , 2 $\beta$ , 3 $\beta$ , 4 $\beta$ , 5 $\beta$ -pentol sulfate, 是一新的多羟基甾体化合物, 命名为蜘蛛抱蛋甙元 A (aspidistrogenin A)。

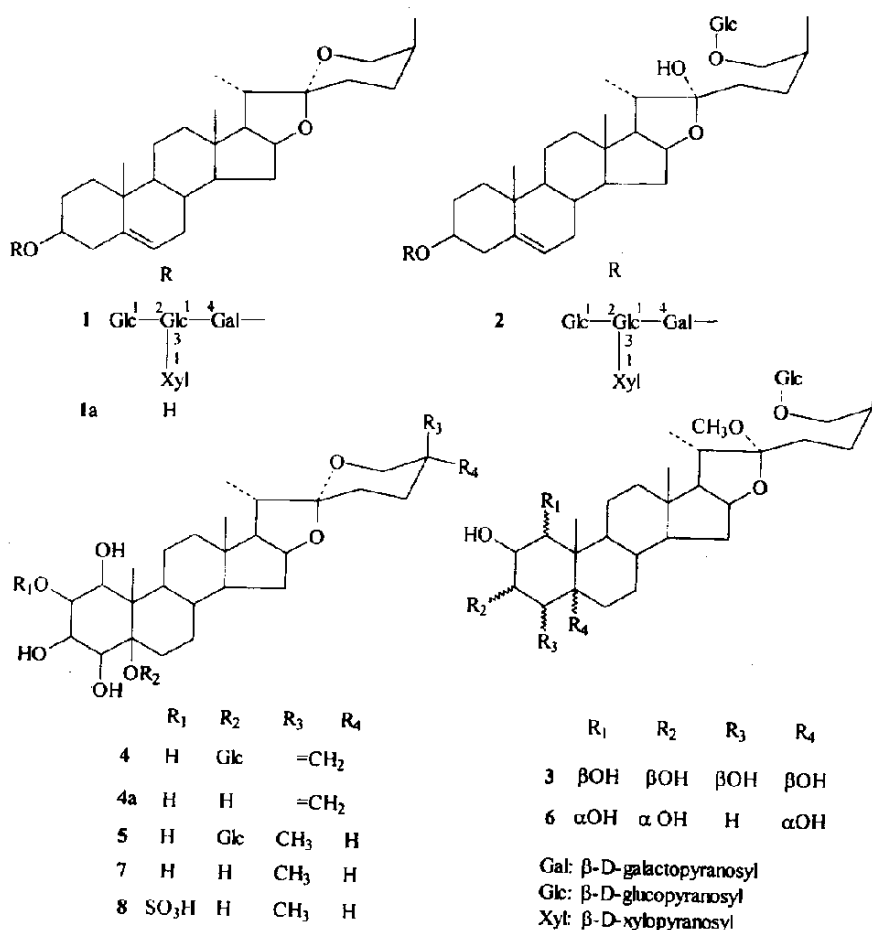


Fig. 1 Structures of compounds 1-8

已报道的产于我国和日本的蜘蛛抱蛋中的主要皂甙成分均为蜘蛛抱蛋甙

(aspidistrin), 该皂甙为薯蓣皂甙元的配糖体。我们从云南省永善县产的蜘蛛抱蛋中未发现薯蓣皂甙元的配糖体, 得率最高的是蜘蛛抱蛋甙的呋甾烷型原皂甙 2, 另一主要皂甙 1 为蜘蛛抱蛋甙的差向异构体, 即约莫皂甙元的配糖体。似乎在该植物中, 原皂甙 2 只转化为 1 而不转化为蜘蛛抱蛋甙, 这一由不同居群产生的化学多态性现象似乎与该物种的分布和变异与进化有关。此外, 我们从蜘蛛抱蛋中还分离到一系列 pentogenin 衍生物及其配糖体, 这类 A 环多羟基取代的甾体化合物提示了蜘蛛抱蛋属与吉祥草属、万年青属和心不干属之间密切的亲缘关系。

## 实验部分

核磁共振谱常谱及 DEPT 谱用 AM-400 型, 二维谱用 AM-500 型超导核磁共振仪测定, TMS 为内标。质谱用 VG AutoSpec 质谱仪测定。红外光谱用 WIN-IR 红外光谱仪测定, 比旋光度在 SEPA-300 旋光仪上测定。色谱用硅胶为青岛海洋化工厂产品。

样品材料 蜘蛛抱蛋 (*Aspidistra elatior* Blume) 样品于 1998 年 7 月采自云南省永善县, 由中国科学院昆明植物所分类室李恒研究员鉴定, 标本存于中国科学院昆明植物研究所标本馆。

提取与分离 蜘蛛抱蛋新鲜根状茎 4.5 kg, 切碎, 工业甲醇回流 3 次, 每次 2 h。合并提取液, 减压浓缩回收甲醇。浓缩液加水稀释, 正丁醇萃取 3 次。合并正丁醇部分, 减压回收正丁醇, 得正丁醇部位 30 g。该部分经硅胶柱层析展开 (展开剂:  $\text{CHCl}_3$ : MeOH:  $\text{H}_2\text{O}$ , 7:2.2:0.3) 后, 切割为 4 部分 (Fr.1~4)。Fr.1 (1.0 g) 进行硅胶柱层析,  $\text{CHCl}_3$ : MeOH- $\text{H}_2\text{O}$  (10:1:0.1) 洗脱, 再经  $\text{Rp}-8$  柱层析, MeOH:  $\text{H}_2\text{O}$  (8:2) 洗脱, 分离得到化合物 7 (100 mg) 和 8 (50 mg); Fr.2 (2.5 g) 进行硅胶柱层析,  $\text{CHCl}_3$ : MeOH:  $\text{H}_2\text{O}$  (10:2:0.2) 洗脱, 再经  $\text{Rp}-8$  柱层析, MeOH:  $\text{H}_2\text{O}$  (7:3) 洗脱, 分离得到化合物 1 (600 mg), 4 (150 mg) 和 5 (60 mg); Fr.3 (1.0 g) 进行硅胶柱层析,  $\text{CHCl}_3$ : MeOH:  $\text{H}_2\text{O}$  (8:2:0.2) 洗脱, 再经  $\text{Rp}-8$  柱层析, MeOH:  $\text{H}_2\text{O}$  (7:3) 洗脱, 得化合物 3 (60 mg) 和 6 (50 mg), 取 Fr.4 (10.2 g) 2.0 g 进行硅胶柱层析分离,  $\text{CHCl}_3$ : MeOH:  $\text{H}_2\text{O}$  (7:3:0.5) 洗脱, 得一对化合物, 在 30% 丙酮中回流 10 h, 转化成一个纯化合物 2 (1.5 g)。

化合物 1: 白色结晶;  $[\alpha]_D^{25} - 74.3^\circ$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{O}$ : 0.3); IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3422 (br, OH), 2938 (C-H), 1638, 1071, 1043, 989, 894, 849 (intensity 920 > 894, 25 (S) spirostanol); HRFAB-MS  $m/z$ : 1031.5109 ( $[\text{M}(\text{C}_{50}\text{H}_{88}\text{O}_{22}) - \text{H}]^+$ , 计算值: 1031.5063); FAB-MS  $m/z$ : 1031 ( $[\text{M}-\text{H}]^+$ ); 899 ( $[\text{M}-\text{Xyl}-\text{H}]^+$ ); 869 ( $[\text{M}-\text{Glc}-\text{H}]^+$ ); 737 ( $[\text{M}-\text{Xyl}-\text{Glc}-\text{H}]^+$ ); 575 ( $[\text{M}-\text{Xyl}-\text{Glc}-\text{Glc}]^+$ )。 $^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ ): 5.56 (1H, d,  $J=7.2\text{Hz}$ , Xyl: H-1); 5.27 (1H, d,  $J=4.8\text{Hz}$ , H-6); 5.23 (1H, d,  $J=7.4\text{Hz}$ , Glc: H-1); 5.18 (1H, d,  $J=7.9\text{Hz}$ , Glc: H-1); 4.88 (1H, d,  $J=7.6\text{Hz}$ , Gal: H-1); 1.12 (3H, d,  $J=6.9\text{Hz}$ , H-21); 1.05 (3H, d,  $J=6.8\text{Hz}$ , H-27); 0.84 (3H, s, H-19); 0.79 (3H, s, H-18);  $^{13}\text{C}$ -NMR 化学位移见表 1, 2。

化合物 1 的加酸水解反应: 取 1 100 mg, 加入含 2 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的甲醇 50 mL, 水浴回流 5 h。水解液用 1 mol/L NaOH 中和至中性, 氯仿萃取 3 次, 合并氯仿部分。回收氯仿, 硅胶柱层析纯化, 石油醚: 丙酮 (10:1) 洗脱, 得甙元 1a。由水层部分薄层层析

检查单糖(正丁醇:异丙醇:水, 10:5:4)。

化合物 1a: 无色结晶;  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  5.32 (1H, d,  $J=3.0\text{Hz}$ , H-6); 4.40 (1H, m, H-16); 1.06 (3H, d,  $J=6.8\text{Hz}$ , 21-H); 1.00 (3H, s, H-19); 0.98 (3H, d,  $J=6.7\text{Hz}$ , H-27); 0.77 (3H, s, H-18);  $^{13}\text{C}$  NMR 化学位移见表 1。

化合物 2: 白色无定形粉末;  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -48.2^\circ$  ( $\text{C}_5\text{D}_5$  c: 0.4); IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3401 (br, OH), 935 (C-H), 1648, 1073; HRFAB-MS:  $m/z$  1211.5740 ( $[\text{M}(\text{C}_{56}\text{H}_{92}\text{O}_{28})-\text{H}]^-$ , 计算值: 1211.5697); FAB-MS  $m/z$ : 1211 ( $[\text{M}-\text{H}]^-$ ); 1079 ( $[\text{M}-\text{Xyl}-\text{H}]^-$ ); 1049 ( $[\text{M}-\text{Glc}-\text{H}]^-$ ); 917 ( $[\text{M}-\text{Xyl}-\text{Glc}-\text{H}]^-$ ); 755 ( $[\text{M}-\text{Xyl}-\text{Glc}-\text{Glc}-\text{H}]^-$ )。  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  5.51 (1H, d,  $J=7.5\text{Hz}$ , Xyl: H-1); 5.18 (1H, d,  $J=7.2\text{Hz}$ , Glc: H-1); 5.14 (1H, d,  $J=7.8\text{Hz}$ , Glc: H-1); 4.86 (1H,  $J=7.7\text{Hz}$ , Gal: H-1); 4.77 (1H, d,  $J=7.9\text{Hz}$ , 26-O-Glc: H-1); 1.29 (3H, d,  $J=6.8\text{Hz}$ , H-21); 1.00 (3H, d,  $J=6.6\text{Hz}$ , H-27); 0.87 (3H, s, H-19); 0.87 (3H, s, H-18);  $^{13}\text{C}$ -NMR 化学位移见表 1, 2。

水解 2: 方法同水解 1。

化合物 3: 白色结晶;  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -31.5^\circ$  ( $\text{C}_5\text{D}_5$  c: 0.2); IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3397 (br, OH), 2951 (C-H), 1453, 1102, 1067; FAB-MS  $m/z$ : 673 ( $[\text{M}-\text{H}]^-$ ); 511 ( $[\text{M}-\text{Glc}-\text{H}]^-$ );  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  4.84 (1H, d,  $J=7.5\text{Hz}$ , Glc: H-1); 3.24 (3H, s, 22-OCH<sub>3</sub>); 1.57 (3H, s, H-19); 1.14 (3H, d,  $J=6.9\text{Hz}$ , H-21); 1.03 (3H, d,  $J=6.6\text{Hz}$ , H-27); 0.81 (3H, s, H-18);  $^{13}\text{C}$ -NMR 化学位移见表 1, 3。

化合物 4: 白色结晶;  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -46.5^\circ$  ( $\text{C}_5\text{D}_5$  c: 0.3); IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3394 (br, OH), 2951 (C-H), 1653, 1453, 1105, 967, 920; HRFAB-MS  $m/z$ : 639.3292 ( $[\text{M}(\text{C}_{33}\text{H}_{52}\text{O}_{12})-\text{H}]^-$ , 计算值: 639.3380); FAB-MS  $m/z$ : 641 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ); 479 ( $[\text{M}-\text{Glc}+\text{H}]^+$ ); 443 ( $[\text{M}-\text{Glc}-2\text{H}_2\text{O}+\text{H}]^+$ );  $^1\text{H}$  NMR  $\delta$  5.26 (1H, d,  $J=7.7\text{Hz}$ , Glc: H-1); 4.81 (1H, brs, H-27), 4.78 (1H, brs, H-27); 4.56 (1H, m, H-16); 4.54 (1H, brs, Glc: H-6); 4.45 (1H, d,  $J=12.0\text{Hz}$ , H-26); 4.36 (1H, brs, H-2); 4.26 (1H, brs, H-1); 4.21 (1H, d,  $J=5.3\text{Hz}$ , Glc: H-6); 4.08 (1H, brs, H-3); 3.97 (1H, tri,  $J=8.4\text{Hz}$ , Glc: H-2); 3.35 (1H, d,  $J=10.9\text{Hz}$ , H-26); 1.69 (3H, s, H-19); 1.05 (3H, d,  $J=6.9\text{Hz}$ , H-21); 0.81 (3H, s, H-18);  $^{13}\text{C}$  NMR 化学位移见表 1, 3。

水解 4: 取 480mg, 加入含 2 mol/L- $\text{H}_2\text{SO}_4$  的甲醇 50 mL, 水浴回流 5 h。水解液用 1 mol/L-NaOH 中和至中性, 氯仿萃取 3 次, 合并氯仿部分。回收氯仿, 硅胶柱层析纯化, 氯仿: 甲醇 (20:1) 洗脱, 得甾元 4a (15 mg)。

化合物 5: 白色结晶;  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -40.5^\circ$  ( $\text{C}_5\text{D}_5$  c: 0.2); IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3399 (br, OH), 2951 (C-H), 1453, 1106, 1055, 988, 918; FAB-MS:  $m/z$  641 ( $[\text{M}-\text{H}]^-$ ), 479 ( $[\text{M}-\text{Glc}-\text{H}]^-$ );  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  5.24 (1H, d,  $J=7.7\text{Hz}$ , Glc: H-1), 3.35 (1H, brd,  $J=10.9\text{Hz}$ , 26-H), 1.68 (3H, s, H-19), 1.11 (3H, d,  $J=6.9\text{Hz}$ , H-21), 1.05 (3H, d,  $J=7.0\text{Hz}$ , H-27), 0.80 (3H, s, H-18);  $^{13}\text{C}$ -NMR 化学位移见表 1, 3。

化合物 6: 白色结晶;  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -38.1^\circ$  ( $\text{C}_5\text{D}_5$  c: 0.3); IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3399 (br, OH), 2936 (C-H), 1453, 1102, 1068, 907; FAB-MS  $m/z$ : 657 ( $[\text{M}-\text{H}]^-$ ); 495 ( $[\text{M}-\text{Glc}-\text{H}]^-$ );  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  4.82 (1H, d,  $J=7.7\text{Hz}$ , Glc: H-1); 4.65 (1H, brs, H-3); 4.55

(1H, dd, J = 11.8, 2.0Hz, H-26); 4.48 (1H, m, H-16); 4.37 (1H, dd, J = 11.8, 5.4Hz, H-26); 4.32 (1H, brs, H-1); 3.25 (3H, s, 22-OCH<sub>3</sub>); 1.56 (3H, s, H-19); 1.14 (3H, d, J = 6.9Hz, H-21); 1.03 (3H, d, J = 6.7Hz, H-27); 0.80 (3H, s, H-18); <sup>13</sup>C NMR 化学位移见表 1, 3。

化合物 7: 白色结晶; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> - 58.1° (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub> c : 0.4); IR ν<sub>max</sub><sup>KBr</sup> (cm<sup>-1</sup>): 3433 (br, OH), 2951 (C-H), 1057, 988, 921, 921, 900 (intensity 921 > 900, 25 (S) spirostanol), 851; FAB-MS m/z: 481 ([M+H]<sup>+</sup>); 445 ([M-2H<sub>2</sub>O+H]<sup>+</sup>); <sup>1</sup>H NMR δ 4.81 (1H, brs, H-3), 4.53 (1H, m, H-16); 4.35 (1H, brs, H-2), 4.34 (1H, brs, H-1), 4.20 (1H, brs, H-4), 4.04 (1H, dd, J = 2.6, 10.8Hz, H-26); 3.33 (1H, brd, J = 11.0Hz, H-26); 2.48 (1H, brd, J = 13.1Hz, H-6), 1.62 (3H, s, H-19); 1.11 (3H, d, J = 6.9Hz, H-21); 1.05 (3H, d, J = 6.8Hz, H-27); 0.83 (3H, s, H-18); <sup>13</sup>C-NMR 化学位移见表 1。

Table 1 <sup>13</sup>C chemical shift for aglycone moieties of compounds 1~8

C	1	1a*	2	3	4	4a	5	6	7	8
1	37.52	37.26	37.18	77.96	77.85	77.26	77.86	78.02	78.22	75.96
2	30.17	31.65	30.27	68.28	68.13	67.48	68.12	68.23	68.28	73.73
3	78.68	71.73	78.68	75.66	76.25	75.69	76.25	71693	76.65	73.73
4	39.29	39.82	39.35	67.46	67.64	68.30	67.64	39.32	67.44	67.40
5	141.10	140.83	141.13	78.23	87.53	77.98	87.54	75.02	77.93	78.02
6	121.60	121.38	121.82	30.42	24.96	30.42	24.96	36.09	30.39	30.26
7	32.30	32.07	32.39	28.44	28.50	28.48	28.50	28.98	28.45	27.30
8	31.70	31.48	31.80	34.49	34.72	34.95	34.72	34.97	34.90	34.84
9	50.35	50.15	50.10	45.43	46.74	45.49	46.74	45.72	45.41	45.46
10	37.08	36.66	37.18	45.12	46.38	45.17	46.38	45.72	45.11	45.28
11	21.14	20.90	21.22	21.63	21.76	21.73	21.77	21.75	21.70	21.36
12	39.91	39.82	39.93	39.97	39.97	40.06	40.59	40.01	40.07	39.86
13	40.47	40.27	40.78	41.02	40.62	40.74	40.02	41.06	40.65	40.53
14	56.68	56.56	56.28	56.18	56.05	56.30	56.05	56.26	56.26	56.67
15	32.19	31.82	32.43	32.20	32.19	32.22	32.21	32.30	32.20	32.16
16	81.20	80.92	81.35	81.32	81.48	81.48	81.24	81.39	81.18	81.17
17	62.78	62.04	64.15	64.37	63.06	63.14	62.83	64.41	62.90	62.72
18	16.34	16.25	16.62	16.47	16.36	16.57	16.57	16.53	16.58	16.43
19	19.41	19.39	19.55	13.76	13.78	13.78	13.76	13.90	13.77	13.51
20	42.51	42.31	40.94	40.57	41.98	41.99	42.59	40.62	42.54	42.53
21	14.86	14.30	16.62	16.28	14.98	14.95	14.86	16.35	14.81	14.85
22	109.75	109.73	110.84	112.72	109.51	109.49	109.82	112.80	109.72	109.75
23	26.44	26.01	30.27	31.02	29.02	28.99	26.49	31.06	26.43	26.45
24	26.23	25.80	28.31	28.25	33.31	33.30	26.33	28.30	26.21	26.24
25	27.57	27.11	34.53	34.87	144.46	144.52	27.60	34.53	27.55	27.57
26	65.13	65.13	75.58	74.97	65.12	65.10	65.23	74.88	65.14	65.16
27	16.34	16.05	17.61	17.57	108.76	108.66	16.37	17.65	16.29	16.28
22-OCH <sub>3</sub>				47.37				47.48		

\* : in CDCl<sub>3</sub>

化合物 8: 白色结晶; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> - 51.2° (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub> c : 0.2); IR ν<sub>max</sub><sup>KBr</sup> (cm<sup>-1</sup>): 3430 (OH), 2951 (C-H), 1453, 1253, 1225 (sulfate), 957, 923, 900 (intensity 923 > 900, 25 (S) spirostanol), 853; HRFAB m/z: 561.2767 ([M (C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>O<sub>10</sub>S) + H]<sup>+</sup>, 计算值: 561.2733); FAB-MS m/z: 561 ([M+H]<sup>+</sup>); <sup>1</sup>H NMR δ 5.33 (1H, brs, H-3); 5.18

(1H, brs, H-2); 4.83 (1H, brs, H-1); 4.53 (1H, m, H-16); 4.46 (1H, brs, H-4); 4.03 (1H, brd, H<sub>c</sub>-26); 3.34 (1H, brd, J = 10.5 Hz, H<sub>a</sub>-26); 1.54 (3H, s, H-19); 1.12 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-21); 1.04 (3H, d, J = 6.7 Hz, H-27); 0.75 (3H, s, H-18); <sup>13</sup>C NMR 化学位移见表 1。

Table 2 <sup>13</sup> C chemical shifts for the sugar moieties of compounds 1 and 2									
	Gal		Glc		Glc		Xyl		26-O-Glc
	1	2	1	2	1	2	1	2	2
1	102.60	102.84	104.87	104.88	104.97	105.00	105.10	105.16	105.16
2	73.19	73.25	81.31	81.25	75.10	75.13	75.35	75.27	75.50
3	75.60	75.50	86.95	86.98	78.68	78.68	78.82	77.62	78.47
4	79.84	79.90	70.76	70.82	70.51	70.55	71.16	71.17	70.82
5	76.20	76.31	78.28	78.29	77.62	77.62	67.34	67.50	78.39
6	60.60	60.54	62.57	62.80	63.00	62.89			62.80

Table 3 <sup>13</sup> C chemical shifts for the sugar moieties of compounds 3~6					
Glucose	3	4	5	6	
1	105.09	97.47	97.46	105.10	
2	75.24	75.87	75.85	75.26	
3	78.46	78.81	78.58	78.46	
4	71.87	71.87	71.84	71.93	
5	78.68	78.59	78.79	78.67	
6	62.47	62.85	62.80	62.99	

水解 3, 4, 5, 6：分别取 3, 4, 5 各 5 mg，加入含 2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的甲醇 50 mL，水浴回流 5 h。加入含 2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的甲醇 5 mL，水浴回流 5 h。水解液用 1 mol/L NaOH 中和至中性，薄层层析检查水解液中单糖（展开系统：正丁醇：异丙醇：水 = 10：5：4）。

参 考 文 献

中国科学院昆明植物研究所编著, 1997. 云南植物志 第 7 卷 [M]. 北京：科学出版社, 702

陈昌祥, 周俊, 1994. 蜘蛛抱蛋根茎中的甾体皂甙 [J]. 云南植物研究, 16(4): 397~400

陈梦菁, 1994. 乐山蜘蛛抱蛋的甾体皂甙 [J]. 植物学报, 36(7): 568~571

陈梦菁, 1995. 四川蜘蛛抱蛋的甾体皂甙 [J]. 天然产物研究与开发, 7(1): 19~22

陈梦菁, 向桂琼, 张国文, 1990. 棕粳叶甾体皂甙和皂甙元的分离鉴定 [J]. 植物学报, 32(4): 297~301

杨仁洲, 王德祖, 付坚, 1987. 十个甾体皂甙元的<sup>13</sup>C NMR 谱 [J]. 云南植物研究, 9(3): 374~378

Hiraj Y., Konishi T, Sanada S, 1982. Studies on the Constituents of *Aspidistra elatior* Blume. I: On the Steroids of the Underground Part [J]. *Chem Pharm Bull*, 30(10): 3476~3484

Konishi T, Kiyosawa S, Shoji J, 1984. Studies on the constituents of *Aspidistra elatior* Blume. II: On the Steroidal Glycosides of the Leaves (1) [J]. *Chem Pharm Bull*, 32(4): 1451~1460

Mori Y, Kawasaki T, 1973. A New Diosgenin Glycoside, Aspidistrin, from *Aspidistra elatior* Blume [J]. *Chem Pharm Bull*, 21(1): 224~227

Ono M, Shoyama K, Nohara T, 1988. The Constituents of Chinese Polygonati Officinalis Rhizoma and Polygonati Rhizoma [J]. *Shoyakugaku Zasshi*, 42(1): 135~141

Tori K, Seo S, Terui Y *et al*, 1981. Carbon - 13 NMR Spectra of 5β - Steroidal Sapogenins: Reassignment of the F - ring Carbon Signals of (25S) - Spirostans [J]. *Tetrahedron Letter*, 22: 2405~2408